

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-134440

(43)Date of publication of application : 28.05.1996

(51)Int.CI. C09K 11/00

C09K 11/64

H05B 33/14

(21)Application number : 06-302725

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

SHARP CORP

(22)Date of filing : 14.11.1994

(72)Inventor : SUGIOKA AKIKO

TAKAHASHI NORIYUKI

YASHIMA ISAMU

HIGUCHI MAKOTO

MIKAMI AKIYOSHI

TERADA KOSUKE

OKADA KATSUHIRO

(54) THIN-FILM ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a thin-film electroluminescent material which can give a blue emitter for electroluminescence which is excellent in terms of color coordinate and can be easily produced industrially and to provide a thin-film electroluminescent element using the same as a luminous layer.

CONSTITUTION: A thin-film electroluminescent material comprising an alkaline earth thioaluminate represented by the compsn. formula: $(MS)_x(Al_2O_3)_y:RE$ [wherein M is Ca, Sr, or Ba; Re is a lanthanoid element; and x and y are each independently an integer] is provided.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 1 3 4 4 4 0

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 9 K 11/00		F 9280 - 4 H		
	11/64	C P C 9280 - 4 H		
H O S B 33/14				

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 3 0 2 7 2 5

(22) 出願日 平成6年(1994)11月14日

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 杉岡 晶子

埼玉県上尾市大平原市1333番地の2三井金属
鉱業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 高橋 恵之

埼玉県上尾市大平原市1333番地の2三井金属
鉱業株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜エレクトロルミネッセンス素子

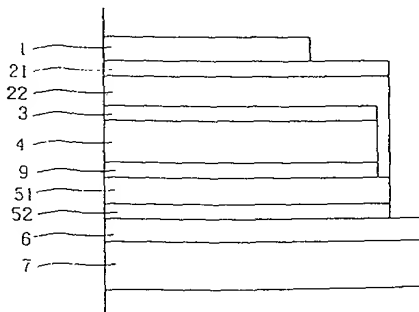
(57) 【要約】

【目的】 色座標の点で優れ、工業的に容易に製造可能なエレクトロルミネッセンス用青色発光体が得られる薄膜エレクトロルミネッセンス材料および該材料を発光層とする薄膜エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【構成】 組成式が次式：

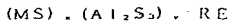
(MS)_x(Al_{1-x}Sc)_y・RE

【但し、MはCa、SrまたはBaを示し、REはランタノイド系元素を示し、xとyは整数であり、同一でも異なってもよい】で表わされるアルカリ土類チオアルミネートからなることを特徴とする薄膜エレクトロルミネッセンス材料。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式が次式：



【但し、MはCa、SrまたはBaを示し、Reはランタノイド系元素を示し、xとyは整数であり、同一でも異なってもよい】で表わされるアルカリ土類チオアルミネートからなることを特徴とする薄膜エレクトロルミネッセンス材料。

【請求項2】 前記組成式が $SrAl_2S_4 : Ce$ 、 $CaAl_2S_4 : Ce$ 、 $BaAl_2S_4 : Ce$ 、 $BaAl_2S_7 : Ce$ 、 $Sr_2Al_2S_6 : Ce$ 、 $Ba_2Al_2S_6 : Ce$ 、 $SrAl_2S_4 : Eu$ 、 $BaAl_2S_4 : Eu$ 、 $BaAl_2S_7 : Eu$ 、 $Sr_2Al_2S_6 : Eu$ 、 $Ba_2Al_2S_6 : Eu$ 、 $CaAl_2S_4 : Eu$ 、 $Ca_2Al_2S_6 : Eu$ 、 $Ba_2Al_2S_6 : Eu$ 、 $Ba_3Al_2S_6 : Eu$ から選択される請求項1に記載の薄膜エレクトロルミネッセンス材料。

【請求項3】 請求項1～2に記載の薄膜エレクトロルミネッセンス材料を発光層に用いた薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電界の印加によって発光するエレクトロルミネッセンス素子（EL素子）に関するものであり、特にその薄膜発光層に用いられる薄膜EL材料および該材料を用いた薄膜EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 薄膜ELパネルのフルカラー化のために赤色、緑色、青色を呈するEL発光材料の研究が進められている。しかし現在のところ輝度が高く、色純度に優れた青色発光材料に良いものがない。青色発光材料として最も進んだものの一つに $SrS : Ce$ があり、近年の開発により輝度、色純度共に著しく向上している。しかし、 SrS 自体に潮解性があることや、完全な合成のためには1400℃以上の加熱が必要等の特徴があり、工業的な製造工程の中での障害となっている。

【0003】 最近 $MGa_2S_4 : Ce$ （M：アルカリ土類元素）を用いた薄膜ELが開発され、高輝度でより短い波長で発光する点からは目を集めている（特開平5-55478号公報）。また Li_2ThF_6 に Eu^{2+} を添加したアルカリ土類チオアルミネートが主として緑色領域で発光することを報告している（Mat. Sci. Eng., B14（1992）393）。 SrS に比べてこれらのチオガレート、チオアルミネートは一般に合成温度が1100℃程度でよい等の利点を持ち工業的に優れている。チオアルミネートはチオガレートのGaをAlで置換した形の化合物であり、一般的にランタノイド系元素の置換サイト（アルカリ土類金属サイト）がチオガレートより大きい傾向がある。従って、特に

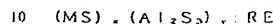
【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、色座標の点で優れ、工業的に容易に製造可能なEL用青色発光体が得られる薄膜EL材料および該材料を発光層とする薄膜EL素子を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は次に示す薄膜EL材料によって達成される。

【0006】 すなわち、本発明は、組成式が次式



【但し、MはCa、SrまたはBaを示し、Reはランタノイド系元素をそれぞれ示し、xとyは整数であり、同一でも異なってもよい】で表わされるアルカリ土類チオアルミネートからなることを特徴とする薄膜EL材料である。

【0007】 上記したように、上式中、Mはカルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）またはバリウム（Ba）を示す。またReはランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジム（Nd）、ユウロビウム（Eu）等のランタノイド系元素を示すが、その中でもセリウムまたはユウロビウムが好ましく用いられる。このセリウムは安価であり、経済的な点からも優れている。

【0008】 本発明ではこのように上記したアルカリ土類チオアルミネートを母材料とし、セリウム等のランタノイド系元素を付活剤（発光中心）とするものである。このような具体的な薄膜EL材料としては $SrAl_2S_4 : Ce$ 、 $CaAl_2S_4 : Ce$ 、 $Ca_2Al_2S_6 : Ce$ 、 $BaAl_2S_4 : Ce$ 、 $BaAl_2S_7 : Ce$ 、 $Ba_2Al_2S_6 : Ce$ 、 $SrAl_2S_4 : Eu$ 、 $BaAl_2S_4 : Eu$ 、 $BaAl_2S_7 : Eu$ 、 $Sr_2Al_2S_6 : Eu$ 、 $Ba_2Al_2S_6 : Eu$ 、 $CaAl_2S_4 : Eu$ 、 $Ca_2Al_2S_6 : Eu$ 、 $Ba_2Al_2S_6 : Eu$ 、 $Ba_3Al_2S_6 : Eu$ 等が挙げられる。

【0009】 このような薄膜EL材料を得るのは例えば以下の方法で行われる。すなわち、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 等を適当な条件下で炭化し、 CaS 、 SrS あるいは BaS とした後、 Al_2S_3 と適当なモル比で混合し、付活剤として $CeCl_3$ または Eu_2O_3 を加えた混合物を、900～1000℃の温度で H_2S 中において炭成して得られる。もちろんこれらの材料に代えて出発原料として Al_2O_3 、 CeO_2 、 CeF_3 、 Ce_2S_3 、 EuF_3 等を用いることも可能であり、またアルカリ土類化合物とアルミニウム化合物を混合した後、一度に炭化しても良い。またCeを付活剤として使用する場合には、電荷補償剤としてK、Na等の適当なイオン半径を持つ1価の陽イオンまたは3価の陰イオンを共添加すると発光強度が増大する。

【0010】 本発明の薄膜EL素子は、上記した薄膜EL材料を発光層として用いるものである。このような薄膜EL素子の構成を示す一例を図1に示す。同図におい

ある。

【0011】この図1に示したのは発光層を上下絶縁層(膜)で挟む二重絶縁膜型薄膜EL素子で、ガラス基板上に下部電極(透明電極)、下部絶縁層、発光層、パッファ層、上部絶縁層、上部電極(背面電極)を順次積層した構造のものである。透明電極にはITOを用い、EB蒸着法あるいは高周波スパッタ法により20nm程度の膜厚で形成される。下部絶縁層は高周波スパッタ法により SiO_2 を成長後、 Si_3N_4 を積層成長して形成される。発光層の形成法としてはEB蒸着法、高周波スパッタ法等の方法が可能であるが、後述する実施例では基板温度150℃、硫化水素を8%含む Ar ガス中でスパッタにより形成した。上部絶縁層として Si_3N_4 層と SiO_2 層を高周波スパッタにより形成した後、630～700℃に設定された真空中において1時間程度の熱処理を施し、さらに例えばA1からなる上部電極を真空蒸着法により形成する。

【0012】また、上部絶縁層2は SiO_2 層21、 Si_3N_4 層22からなり、下部絶縁層5は Si_3N_4 層5*

*1、 SiO_2 層52からなる。これら各層の厚みは、例えば SiO_2 層21:0.005 μm 、 Si_3N_4 層22:0.12 μm 、パッファ層3:0.1 μm 、発光層4:0.6 μm 、 Si_3N_4 層51:0.2 μm 、 SiO_2 層52:0.05 μm である。

【0013】

【実施例】以下、実施例に従って本発明の詳細を述べる。

【0014】実施例1

BaCO_3 を出発原料とし、 H_2S 中で500℃で2時間、600℃で2時間、900℃で4時間加熱した。これをふるいにかけて粒度を揃えた後、 H_2S 中1000℃で4時間加熱し、再びふるいにかけて粒度を揃えて BaS を得た。こうして得られた BaS を Al_2S_3 、 CeCl_2 、 KCl 、 Eu_2O_3 と共に表1に示す割合で混合し、さらに H_2S 中1000℃で5時間加熱した。

【0015】

【表1】

	モル比		モル%		
	BaS	Al_2S_3	CeCl_2	KCl	Eu_2O_3
BaAl_2S_4 : Ce, K	1	1	1	1	0
BaAl_2S_4 : Eu	1	1	0	0	1
BaAl_2S_7 : Ce, K	1	2	1	1	0
BaAl_2S_7 : Eu	1	2	0	0	1
$\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5$: Ce, K	2	1	1	1	0
$\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5$: Eu	2	1	0	0	1
$\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7$: Eu	4	1	0	0	1
$\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{S}_9$: Eu	5	1	0	0	1

【0016】得られた化合物(BaAl_2S_4 : Ce, K、 BaAl_2S_7 : Ce, K、 $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5$: Ce, K、 BaAl_2S_4 : Eu、 BaAl_2S_7 : Eu、 $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5$: Eu、 $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7$: Eu、 $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{S}_9$: Eu)の280nm～350nmの間の適当な波長で励起した時の発光スペクトルを図2～3に示す。この図2～3から主として青色領域に発光ピークがあることが判る。またEuによる発光スペクトルの半値全幅は

Ceのそれよりも小さく、約半分になることが判る。

【0017】これらの材料のうち BaAl_2S_4 、Euを用いて表2に示す条件下、薄膜からなる発光層および絶縁層を形成し、さらに図1に示されるような薄膜EL素子を作成した。

【0018】

【表2】

製膜条件	発光層	絶縁層 (Si ₃ N ₄)
成長方法	高周波マグネトロンスパッタ法	
スパッタガス	92% Ar + 8% H ₂ S	Ar
ガス圧力 (Pa)	2	0.8
基板温度 (°C)	100~150	200
スパッタ電力 (W)	150	150
成長速度 (Å/min)	17~25	10
ターゲット寸法 (mm)	80	250

【0019】この薄膜EL素子は青色のエレクトロルミネッセンスを呈した。この薄膜EL素子の発光スペクトルを図4に示す。この時の色座標はX=0.283、Y=0.515であり、輝度は1KH₂駆動時に約1cd/m²であった。

【0020】実施例2

SrSとAl₂S₃、CeCl₃、KCl、Eu₂O₃を表 *

*3の割合で混合し、H₂S中1000℃で5時間加熱して得られた化合物 (SrAl₂S₄:Ce, K, Sr₂Al₂S₈:Ce, K, SrAl₂S₄:Eu, Sr₂Al₂S₈:Eu) の280nm~350nmの間の適当な波長で励起した時の発光スペクトルを図5~6に示す。

【0021】

【表3】

	モル比		モル%		
	SrS	Al ₂ S ₃	CeCl ₃	KCl	Eu ₂ O ₃
SrAl ₂ S ₄ :Ce, K	1	1	1	1	0
SrAl ₂ S ₄ :Eu	1	1	0	0	1
SrAl ₂ S ₈ :Ce, K	1	2	1	1	0
SrAl ₂ S ₈ :Eu	1	2	0	0	1

【0022】また、これらの材料のうちSrAl₂S₄、Euを用いて表2に示す条件下、薄膜からなる発光層および絶縁層を形成し、さらに図1に示されるような薄膜EL素子を作成した。この薄膜EL素子は青色のエレクトロルミネッセンスを呈した。この薄膜EL素子の発光スペクトルを図7に示す。この時の色座標はX=0.13、Y=0.377であり、輝度は1KH₂駆動時に約1cd/m²であった。

【0023】実施例3

*

	モル比		モル%		
	CaS	Al ₂ S ₃	CeCl ₃	KCl	Eu ₂ O ₃
CaAl ₂ S ₄ :Ce, K	1	1	1	1	0
CaAl ₂ S ₄ :Eu	1	1	0	0	1
Ca ₂ Al ₂ S ₈ :Eu	2	1	0	0	1

【0025】

【発明の効果】本発明において、例えばBaAl₂S₄:Ce, K、BaAl₂S₈:Ce, K、Ba₂Al₂S₈:Ce, Kでは発光ピークが430nm付近であることが確認された。これはSrS、CeCl₃、KCl、Eu₂O₃の割合で混合し、H₂S中1000℃で5時間加熱して得られた化合物 (SrAl₂S₄:Ce, K, Sr₂Al₂S₈:Ce, K, SrAl₂S₄:Eu, Sr₂Al₂S₈:Eu) の280nm~350nmの間の適当な波長で励起した時の発光スペクトルを図8~9に示す。

※CaSとAl₂S₃、CeCl₃、KCl、Eu₂O₃を表4の割合で混合し、H₂S中1000℃で5時間加熱して得られた化合物 (CaAl₂S₄:Ce, K, CaAl₂S₄:Eu, Ca₂Al₂S₈:Eu) の280nm~350nmの間の適当な波長で励起した時の発光スペクトルを図8~9に示す。

【0024】

【表4】

も短波長である。また発光イオンとしてCeのかわりにEuを使用すると発光スペクトルの半値全幅が約半分の数値となり、色純度が向上することが確認された。

【0026】以上のような本発明により、色座標、色純

【図1】 薄膜EL素子の構成を示す概略図。

【図2】 $M=Ba$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Ce, K添加)。

【図3】 $M=Ba$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Eu添加)。

【図4】 $BaAl_2S_4:Eu$ を発光層とした薄膜EL素子の発光スペクトル。

【図5】 $M=Sr$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Ce, K添加)。

【図6】 $M=Sr$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Eu添加)。

【図7】 $SrAl_2S_4:Eu$ を発光層とした薄膜EL素子の発光スペクトル。

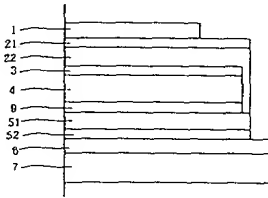
【図8】 $M=Ca$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Ce, K添加)。

【図9】 $M=Ca$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Eu添加)。

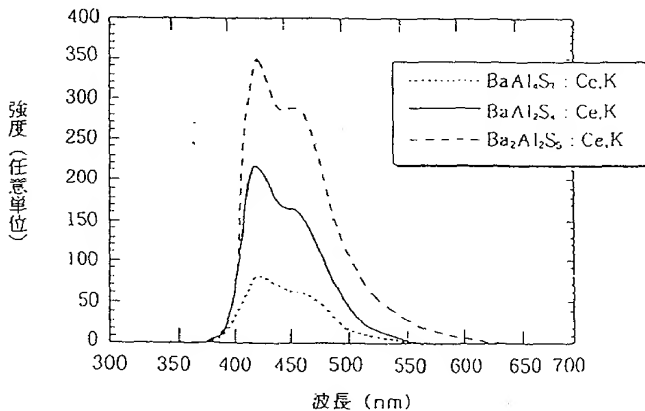
【符号の説明】

1: 上部電極 (背面電極), 2 (21, 22): 上部絶縁層, 3: バッファ層, 4: 発光層, 5 (51, 52): 下部絶縁層, 6: 下部電極 (透明電極), 7: ガラス基板。

【図1】



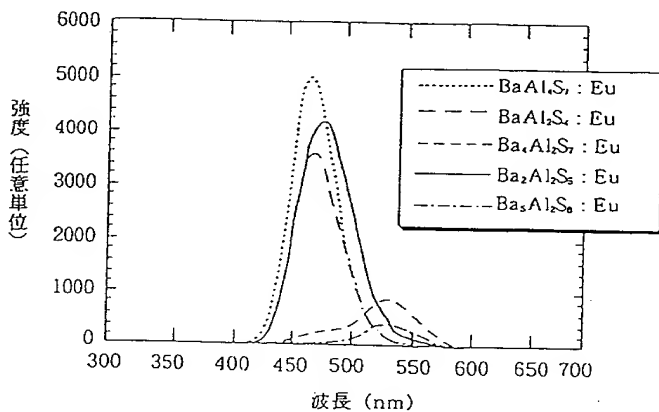
【図2】



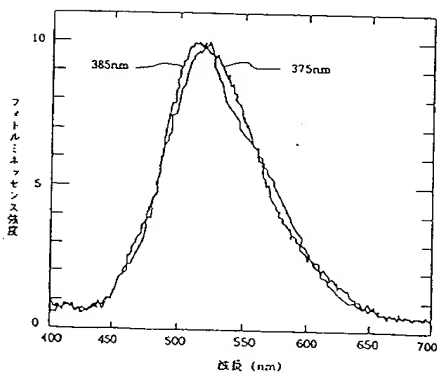
(6)

特開平 8 1 3 4 4 4 0

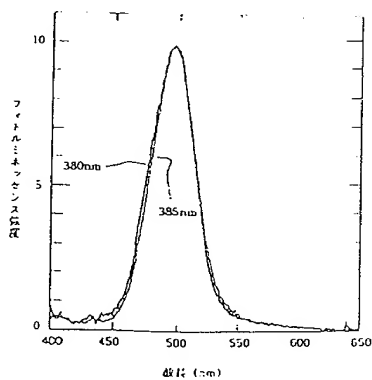
【図 3】



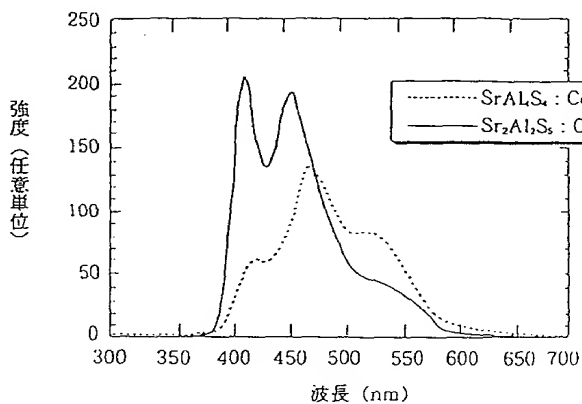
【図 4】



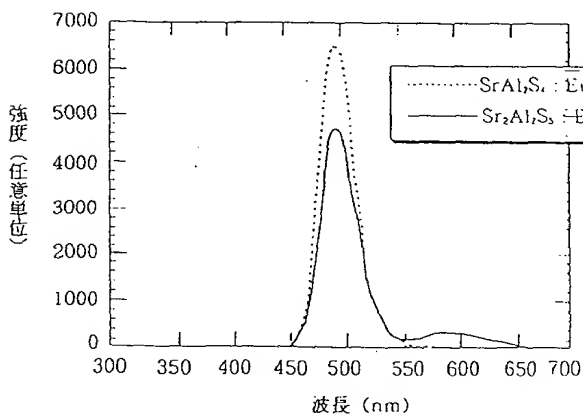
【図 5】



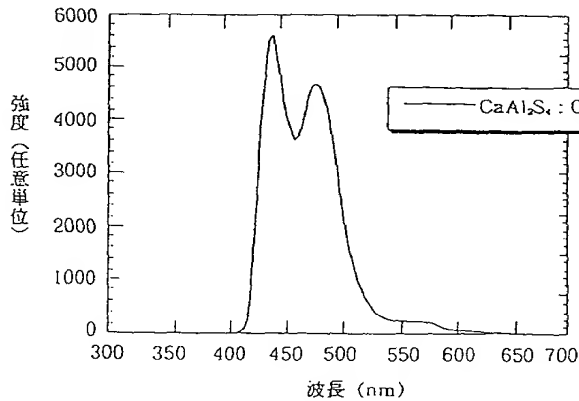
〔図 5〕



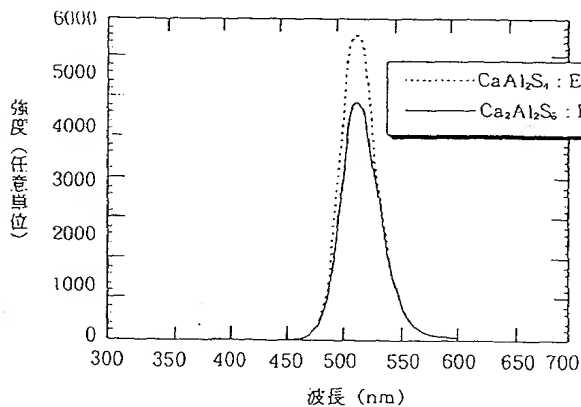
〔図 6〕



〔図8〕



〔図9〕



フロントページの続き

(72)発明者 八島 勇
埼玉県上尾市大字原市1333番地の2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内
(72)発明者 樋口 誠
岐阜県吉城郡神岡町大字鹿間1 1 神岡鉱

(72)発明者 三上 明義
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号シャープ株式会社内
(72)発明者 寺田 幸祐
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号シャープ株式会社内

(9)

特開平 8 - 1 3 4 4 4 0

(72)発明者 岡田 勝博
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号シャ
ープ株式会社内